



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11343192 A**(43) Date of publication of application: **14.12.99**

(51) Int. Cl.

C06D 5/00
C06B 29/02
C06B 43/00
C06B 45/14

(21) Application number: **11101118**(22) Date of filing: **08.04.99**(30) Priority: **08.04.98 DE 98 29806504**(71) Applicant: **TRW AIRBAG SYST GMBH & CO KG**

(72) Inventor: **HOFMANN ACHIM DR**
ROEDIG KARL-HEINZ
SCHROPP ROLAND
ZEUNER SIEGFRIED DR

**(54) GAS-PRODUCING COMPOSITION CONTAINING
 NO AZIDE COMPOUND**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an improved gas-producing composition which is used for a safety device of an automobile and contains no poisonous azide compound.

SOLUTION: This composition comprises: 20 to 60 wt.% (based on the total weight of the final composition) of a fuel mixture consisting of 5 to 95 wt.% of a guanidine compound, 5 to 95 wt.% of a heterocyclic organic acid and 0 to 20 wt.% of an additional fuel; and 40 to 80 wt.% (based on the total weight of the final composition) of an oxidizing agent mixture consisting of 20 to 70 wt.% of at least one transition metal oxide, 10 to 50 wt.% basic copper nitrate and 2 to 30 wt.% of a

compound selected from metal chlorates, metal perchlorates, ammonium perchlorate, alkali metal nitrates and alkaline earth metal nitrates, or a mixture of plural compounds selected from them. The preparation of the composition comprises: grinding and mixing the two components of the composition, namely, the fuel mixture and the oxidizing agent mixture together; and then, subjecting the resulting ground material to press forming into tablets, to prepare the objective composition appropriately used as a gas-producing composition for an air bag of an automobile. The tablet-shaped composition has improved ignition performance, high long-term heat stability and a low combustion temp. and also generates lesser amounts of poisonous gases which are discharged at the time of combusting the composition.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 4 3 1 9 2

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 2 月 1 4 日

技術表示箇所

(51) Int. Cl. ⁶
C06D 5/00
C06B 29/02
43/00
45/14

識別記号 庁内整理番号

F I
C06D 5/00
C06B 29/02
43/00
45/14

2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 1 - 1 0 1 1 1 8

(22) 出願日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 4 月 8 日

(31) 優先権主張番号 2 9 8 0 6 5 0 4 . 5

(32) 優先日 1 9 9 8 年 4 月 8 日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 5 9 9 0 4 8 4 6 5

ティーアールダブリュー・エアバッグ・システムズ・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー

ドイツ連邦共和国 8 4 5 4 4 アシャオ／イン、ヴェルンハー－フォン－ブラオン－シュトラ－セ 1

(72) 発明者 アヒム・ホフマン

ドイツ連邦共和国 8 4 5 7 0 ポリング、ブッヒエンシュトラ－セ 6 ア－

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アジド化合物を含まないガス生成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 自走車の安全装置で使用するための、有毒なアジド化合物を含まない改善されたガス生成用組成物を提供する。

【解決手段】 5～95重量%のグアニジン化合物、5～95重量%の複素環式有機酸、および0～20重量%の更なる燃料より構成される、最終組成物の総量に対して20～60重量%の燃料混合物、および20～70重量%の1種または2種以上の遷移金属酸化物、10～50重量%の塩基性硝酸銅、および2～30重量%の塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属またはそれらの混合物より構成される、同組成物の総量基準で40～80重量%の酸化剤混合物を一緒に粉碎、混合し、そして錠剤に加圧成形して、自走車のエアバッグに有用なガス生成用組成物を形成する。この組成物は、改善された点火能と、高度の長期熱安定性および低燃焼温度を有し、しかも燃焼時に有毒ガス放出物の生成が少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 種の成分より成る、最終組成物の総量に対して 20～60 重量%の割合の燃料混合物、および少なくとも 3 種の成分より成る、同総量基準で 40～80 重量%の酸化剤混合物を含んで成る、アジド化合物を含まないガス生成用組成物、特に自走車用安全装置で使用するための同ガス生成用組成物において、該燃料混合物が、同混合物に対して、

5～95 重量%のグアニジン化合物；95～5 重量%の複素環式有機酸；および 0～20 重量%の更なる燃料より構成されており、そして該酸化剤混合物が、同混合物に対して、

20～70 重量%の 1 種または 2 種以上の遷移金属酸化物；10～50 重量%の塩基性硝酸銅；および 2～30 重量%の塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属またはそれらの混合物より構成されていることを特徴とする、上記のガス生成用組成物。

【請求項 2】 グアニジン化合物が、炭酸グアニジン、硝酸グアニジン、過塩素酸グアニジン、硝酸・アミノグアニジン、硝酸・ジアミノグアニジン、硝酸・トリアミノグアニジン、ニトログアニジンまたはそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 複素環式有機酸が、塩および誘導体を含めて、一般実験式 $\cdot C_aH_bN_cO_d$ を有する環式有機化合物であり、ここで a は 1～5 の整数であり、b および c は各々 1～6 の整数であり、そして d は 0～6 の整数であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 複素環式有機酸が、シアヌル酸、イソシアヌル酸、シアメリド、ウラゾール、ウラシル、ウラミン、ウラジン、アロキサン、アロキサン酸、アロキサンチン、キサンチン、アラントイン、バルビツール酸、オロチン酸、ジリツール酸、トリアゾロン、バイオール酸、スクシンイミド、ジアルル酸、イソジアルル酸、ヒダントイン、プソイドヒダントイン、イミダゾロン、ピラゾロン、パラバン酸、フラザン、アメリン、クレアチニン、マレイン酸ヒドラジド、尿酸、プソイド尿酸、グアナジン、グアナゾール、メラミンならびにそれらの塩および誘導体より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】 複素環式有機酸の誘導体が、官能基として $=O$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CO_2H$ 、 $-NH_2$ またはそれらの組み合わせを含んでいることを特徴とする、請求項 4 に記載の組成物

【請求項 6】 遷移金属酸化物が、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O またはそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】 組成物の総量に対して 5 重量%までの割

合の、流動剤、圧縮助剤および/または潤滑剤より成る群から選ばれる加工剤を含むことをさらに特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】 各場合共、組成物の総量に対して、20～40 重量%の硝酸グアニジン、5～30 重量%のシアヌル酸、15～35 重量%の CuO 、15～35 重量%の塩基性硝酸銅および 4～16 重量%の $KClO_4$ より成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】 組成物の燃焼中に金属を 50～90 重量%の割合で含む凝縮燃焼生成物が形成されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも 2 種の成分より成る、最終組成物の総量に対して 20～60 重量%の割合の燃料混合物、および少なくとも 3 種の成分より成る、同総量基準で 40～80 重量%の酸化剤混合物を含んで成る、アジド化合物を含まないガス生成用組成物、特に自走車用安全装置で使用するための同ガス生成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 自走車の安全装置に用いられるガス生成用組成物は、一般に、ナトリウムアジドを基剤とする燃料と、酸化剤から成る。しかし、ナトリウムアジドの毒性の故に、極く初期からアジド含有ガス生成用混合物に代わる代替物を見いだす試みがなされて来た。

【0003】 米国特許第 5,608,183 号明細書には、約 30～85 重量%の燃料と約 15～約 70 重量%の酸化剤とを含むガス生成用混合物が記載される。その燃料の少なくとも約 60 重量%は、例えば尿素、グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、セミカルバジド、エチレンジアミン、プロパン-1,3-ジアミンもしくはプロパン-1,2-ジアミンまたはそれら混合物の硝酸塩のような酸ポリアミン又は C_3-N-C_3 、 C_4-N-C_4 、 C_5-N-C_5 アルキルジアミンの硝酸塩より成る。上記酸化剤は少なくとも 60 重量%の塩基性硝酸銅および/またはコバルトトリアミン・トリニトレートを含んで成る。この混合物の処理は湿式プロセスで行われる。

【0004】 上記米国特許第 5,608,183 号明細書から分かるガス生成用混合物は、しかし、引火能が不十分であると共に、燃焼速度も小さすぎる。加えて、その混合物の燃焼温度が 1700 K を越えるので、放出されるガス混合物中に検出され得る毒性ガス類の部分が增大する。この混合物の湿式プロセスでの処理には、追加の乾燥段階が必要とされ、それ故その処理プロセスはコスト高である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかして、自走車の安全装置で使用するための、アジド化合物を含まない改善されたガス生成用組成物の必要が引き続き存在する。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明は斯かる組成物を提供するもので、その組成物は、少なくとも2種の成分より成る、最終組成物の総量に対して20～60重量%の割合の燃料混合物、および少なくとも3種の成分より成る、同総量基準で40～80重量%の酸化剤混合物を含んで成る。この組成物は、その燃料混合物が、同混合物に対して5～95重量%のグアニジン化合物、5～95重量%の複素環式有機酸、および0～20重量%の更なる燃料より構成されていることを特徴とする。本発明によれば、その酸化剤混合物は、同混合物に対して20～70重量%の1種または2種以上の遷移金属酸化物、10～50重量%の塩基性硝酸銅、および2～30重量%の塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属またはそれらの混合物より構成される。

【 0 0 0 7 】グアニジン化合物は、炭酸グアニジン、硝酸グアニジン、過塩素酸グアニジン、硝酸・アミノグアニジン、硝酸・ジアミノグアニジン、硝酸・トリアミノグアニジン、ニトログアニジンまたはそれらの混合物より成る群から選ばれるのが好ましい。

【 0 0 0 8 】複素環式有機酸は、一般実験式・ $C_aH_bN_cO_d$ を有する環式有機化合物であるのが好ましく、ここで式中のaは1～5の整数であり、bおよびcは各々1～6の整数であり、そしてdは0～6の整数である。さらに、この環式有機化合物の塩および誘導体も用いることができる。複素環式有機酸は、シアヌル酸、イソシアヌル酸、シアメリド、ウラゾール (urazole)、ウラシル、ウラミン (uramine)、ウラジン、アロキサン、アロキサン酸 (alloxanic acid)、アロキサンチン、キサンチン、アラントイン、バルビツール酸、オロチン酸、ジリツール酸、トリアゾロン (triazolone)、バイオール酸、スクシンイミド、ジアルル酸、イソジアルル酸、ヒダントイン、プソイドヒダントイン (pseudohydantoin)、イミダゾロン、ピラゾロン、パラバン酸、フラザン、アメリン (ammelmin)、クレアチニン、マレイン酸ヒドラジド、尿酸、プソイド尿酸 (pseudouric acid)、グアナジン (guanazine)、グアナゾール (guanazole)、メラミンならびにそれらの塩および誘導体より成る群から選ばれるのが特に好ましい。複素環式有機酸の誘導体は官能基として=O、-OH、-NO₂、-CO₂H、-NH₂またはそれらの組み合わせを含んでいるのが好ましい。

【 0 0 0 9 】グアニジン化合物および複素環式有機酸と言う少なくとも二成分の燃料混合物の使用が、放出されるガス混合物中に可能な限り低い有毒放出物を生成させるのに有利であることが見いだされた。加えて、一般的に命名されたこれらの化合物は200℃より高い融点を有し、従って極めて熱安定性である。それらは、従って、ガス発生剤用推進薬に要求される、高度の長期熱安

定性と言う必要条件を満たす。さらに、一般的に命名されたこれらの化合物は高い負の標準生成エンタルピー ΔH_f を有し、その結果ガス混合物の燃焼中に放出されるエネルギー量、従ってまたガス混合物の燃焼温度が低いままである。

【 0 0 1 0 】加えて、複素環式有機酸中の炭素部分が大きすぎるのは望ましくない。この場合、酸化剤の部分を多くすることが必要になり、しかもガス混合物の燃焼温度もCO₂の生成が強度に発熱性である結果として、望ましくないほど高まるからである。従って、複素環式有機酸として5個または6個の環原子を有する化合物が特に適している。複素環式有機酸1分子当たりの炭素原子数は、好ましくは4個以下であるべきである。1分子当たり多くて3個の炭素原子を含む化合物が特に好ましい。例えば、縮合環系を有する化合物の場合のような個別のケースでは、5個までの炭素原子が存在することさえできる。これらの例はグアニン・ $C_4H_4N_4O$ または尿酸・ $C_4H_4N_4O_3$ である。

【 0 0 1 1 】酸素を含んでいないグアナジン・ $C_4H_4N_4$ 、グアナゾール・ $C_4H_4N_4$ またはメラミン・ $C_3H_3N_3$ のような化合物も、複素環式有機酸として使用することができる。同様に、複素環式有機酸の塩および誘導体も使用可能である。適した誘導体は、特に、例えば=O、-OH、-NO₂、-CO₂Hおよび-NH₂のような、酸素バランスを改善するか、または酸素バランスに対する影響が極く僅かである置換基を有する化合物である。

【 0 0 1 2 】酸化剤として塩基性硝酸銅を従来法と比較して小さい部分として使用することは、本発明によるガス生成用混合物が改善された点火能と、さらには十分に大きい燃焼速度を有することを保証する。さらに、本発明によるガス生成用混合物の燃焼温度は1700 Kより低く、そのため放出される混合物中の窒素酸化物と一酸化炭素の割合が極めて低くなる。本発明によるガス生成用混合物が燃焼すると生ずる固体残渣はその保持容量が優れていると言う特徴を有する。

【 0 0 1 3 】本発明によれば、固体燃焼残渣の保持能は燃焼温度と、特に金属残渣と非金属残渣との比を制御することにより影響を受ける可能性があることが判明した。互いにしっかり固着し、それにも係わらず、同時に、燃焼ガスを逃すべく十分に多孔性である残渣を形成するのが有利である。色々な理由から、1700 Kより低い低燃焼温度を設定することが望ましいが、その温度は固体燃焼残渣の必要保持性を確実に達成するには不十分である。しかして、例えば下記の比較例1では、燃焼温度1708 Kにおいて、適過が困難なだけであり得る、燃焼条件下で粉末になっている、燃焼残渣中の金属割合が37%の残渣が得られる。本発明による実施例では、他方、1680 Kと言う比較例1に匹敵する燃焼温度におけるが、燃焼後も依然として錠剤として存在し、従ってガス流から極めて容易に除去することができる、

燃焼残渣中の金属割合が 6 9 % の固体クリンカーが形成される。粉末化が容易であるために、また熔融金属の液滴が形成されるために、全く金属性燃焼残渣（従来法では有利であると見なされている）のみしか形成されないと、保持能に乏しい燃焼残渣がもたらされるだけである。本発明による組成物の固体燃焼残渣における金属の割合は、約 5 0 ~ 9 0 重量%であるのが好ましい。

【 0 0 1 4 】酸化剤混合物中の塩基性硝酸銅の割合が高すぎるのは不利であることも同様に見いだされた。これは、燃焼中に生ずるガス混合物中の窒素含有ガスの割合を、所望されない様式で増加させるからである。酸化剤混合物中の塩基性硝酸銅の割合は、従って、5 0 重量%を越えないのがよい。塩基性硝酸銅を遷移金属酸化物と一緒に使用するのが特に好ましい。この場合、塩基性硝酸銅と遷移金属酸化物とは実質的に等部数で導入されるのが有利である。好ましい遷移金属酸化物は CuO である。

【 0 0 1 5 】本発明による組成物は、酸化剤としての金属酸化物と塩基性硝酸銅に加えて、塩素酸塩、過塩素酸塩および／または硝酸塩に基づく常用の酸化剤を小割合で含む。本発明による混合物の燃焼速度は、これら常用酸化剤の添加により広範囲にわたって制御することが可能である。本発明によれば、これらの常用酸化剤の割合は、燃焼温度と、凝縮させるのが困難な燃焼残渣の割合を可能な限り低く保つために、酸化剤混合物に対して多くても 3 0 重量%、好ましくは多くても 2 0 重量%である。しかし、例えば、高割合の過塩素酸カリウムは燃焼温度をシャープに増大させて、燃焼条件下では気体の形で存在する大量の塩化カリウムを放出させる。この気体状塩化カリウムはフィルターでは燃焼ガスから除去することができず、それは凝縮後に車両内部に所望とされない煙りを生成させる。

【 0 0 1 6 】本発明による組成物は乾燥処理することができ、その結果この組成物にはその調製中にコストの高い追加の乾燥段階を不要にすることが可能である。

【 0 0 1 7 】

【実施例】本発明を以下において特に好ましい実施例を参照して説明するが、ただしこの実施例を本発明を限定するものと見なすべきではない。

【 0 0 1 8 】実施例 1

7 3 7 . 5 g の微粉化された硝酸グアニジン、3 2 0 g の粉碎されたシアヌル酸、6 4 1 . 2 5 g の微粉砕された酸化銅、6 4 1 . 2 5 g の塩基性硝酸銅および 1 6 0 g の過塩素酸カリウムを秤量して一緒にボールミルに入れ、3 時間粉碎し、そして一緒に混合した。こうして得られた混合物を、更なる加工工程なしに、直接加圧成形して 6 × 2 . 4 mm の錠剤を形成した。こうして得られた推進剤としての錠剤 1 3 0 g を、通常のデザインを持

つガス発生装置に装填し、容積 1 4 6 リットルのテスト缶中で引火させた。テスト缶中に達成された最大圧力は 6 8 m s 後に 2 . 1 4 バールになり得る。この混合物の引火能と燃焼速度は、従って、この混合物を、1 3 0 ~ 1 5 0 リットルの容積を有する乗客用エアバッグのためのガス発生装置において使用するのに十分に高い。

【 0 0 1 9 】上記混合物の計算による燃焼温度は 1 6 8 3 K であった。燃焼残渣は 6 9 . 5 重量%の金属割合を有し、元の錠剤形態を保持する固体クリンカーの形で存在していた。燃焼ガス中の一酸化炭素の割合は 1 1 0 ppm で、窒素含有ガスの割合は 3 0 ppm であった。

【 0 0 2 0 】比較例 1

2 8 . 2 部の微粉化硝酸グアニジン、1 0 . 1 部の粉碎シアヌル酸、4 9 . 1 部の酸化銅および 1 2 . 6 部の過塩素酸カリウムを、実施例 1 に記載したようにして粉碎し、一緒に混合し、そして加圧成形して錠剤を形成した。この混合物の計算による燃焼温度は 1 7 0 8 K であった。

【 0 0 2 1 】上記混合物は缶テストにおいて満足できる引火能と十分に高い燃焼速度を示したが、固体燃焼残渣の粉末化が起こった。固体燃焼残渣の金属割合は 3 6 . 8 重量%であった。燃焼ガス中の CO 濃度は 1 9 0 ppm であり、また NOx 濃度は 2 0 ppm であった。

【 0 0 2 2 】比較例 2

4 3 . 7 部の微粉化硝酸グアニジン、4 8 . 3 部の微粉砕酸化銅および 8 . 0 部の過塩素酸カリウムを、実施例 1 に記載したようにして推進剤としての錠剤を形成した。こうして得られた推進剤の錠剤を常用のガス発生装置に装填し、テスト缶中で引火させた。

【 0 0 2 3 】この混合物の計算による燃焼速度は 1 7 9 2 K であった。固体燃焼残渣は破片として存在し、その燃焼残渣の金属割合は 5 1 . 5 重量%であった。この混合物の引火能と燃焼速度は十分なものであった。しかし、燃焼ガス中の測定された有毒ガスの部分は望ましくないほど高く、そしてその CO 濃度は 2 5 5 ppm、NOx 濃度は 4 8 ppm であった。

【 0 0 2 4 】比較例 3

5 2 . 1 部の硝酸グアニジンと 4 7 . 9 部の塩基性硝酸銅との混合物を、米国特許第 5 , 6 0 8 , 1 5 3 号明細書の実施例 1 に記載される明細に従って調製した。この固体混合物の計算による燃焼温度は 1 7 6 0 K であった。

【 0 0 2 5 】上記混合物を常用のガス発生装置に装填し、そしてテスト缶中で引火させた。この混合物が示した引火能は貧弱で、しかも燃焼速度は極く低いものであった。達成された缶圧力は不十分であった。固体燃焼残渣の金属割合は 1 0 0 % で、熔融した液滴の形成を観察することが可能であった。

フロントページの続き

- (72) 発明者 カルルーハインツ・レディグ
ドイツ連邦共和国 8 4 5 5 9 クライブル
ク, レーマーシュトラッセ 2 3
- (72) 発明者 ロラント・シュロップ
ドイツ連邦共和国 9 3 1 0 5 テゲルンハ
イム, タオベンヴェーク 6 アー
- (72) 発明者 ジークフリート・ツォイナー
ドイツ連邦共和国 8 1 3 6 9 ミュンヘ
ン, ザクセンカムシュトラッセ 3 3